

Modifizierte Ionenaustauscherharze — Synthese und Eigenschaften, 2^a)

Synthese sulfoethylierter und sulfopropylierter Styrol-Divinylbenzol-Harze

Herrn Prof. Dr. H. J. Cantow zum 60. Geburtstag gewidmet

Frank Döscher, Joachim Klein*, Fritz Pohl, Hartmut Widdecke

Institut für Technische Chemie, Hans-Sommer-Str. 10, 3300 Braunschweig, BRD

TU

(Eingangsdatum: 27. Oktober 1982)

SUMMARY:

Sulfomethylated and sulfopropylated resins were prepared by polymer analogous reactions, starting from macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) matrices. Different reaction paths were used in the synthesis. It could be shown that sulfoalkylation can be achieved directly by reaction of the polystyrene resins with sultones. Alternatively, haloalkylated matrices were prepared and by halogen/sulfo-substitution the corresponding ion exchange resins.

Einleitung

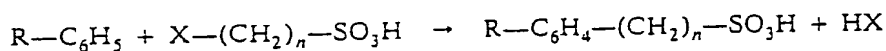
In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde die Synthese sulfomethylierter Polystyrolharze beschrieben, deren Eigenschaften im Vergleich zu den herkömmlichen kommerziellen kernsulfonierten Ionenaustauscherharzen untersucht wurden. Um eine genauere Aussage über den Einfluß der Alkan-Abstands-Gruppe machen zu können, mußte deren Größe verändert werden. Auf Grund der Stellung der Sulfonsäuregruppe an einem Benzylrest ist den sulfomethylierten Harzen wahrscheinlich eine Sonderstellung unter den sulfoalkylierten Polystyrolharzen einzuräumen.

Die in dieser Arbeit beschriebene Herstellung sulfoethylierter bzw. sulfopropylierter Harze erfolgte ebenfalls durch polymeranaloge Umsetzungen an einer vorgegebenen Matrix, um den Einfluß der Verknüpfung der funktionellen Gruppe von den Einflüssen der Harzstruktur (Vernetzung, Porosität) trennen zu können. Dabei wurde die breite Palette der Synthesen niedermolekularer phenylsubstituierter Alkylsulfonsäuren auf ihre Anwendbarkeit zur Funktionalisierung von Polystyrol/Divinylbenzol (DVB)-Harzen untersucht.

Direkte Sulfoalkylierung der Polystyrolmatrix

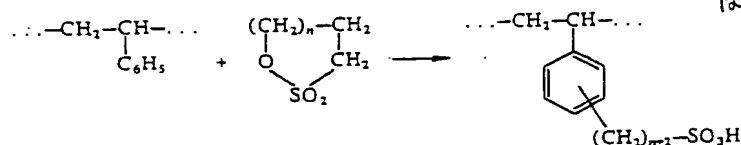
Die formal einfachste Synthesemöglichkeit ist die Reaktion des Polystyrolharzes mit bifunktionellen Alkansulfonsäuren.

^a) 1. Mitteilung: cf. ¹⁾.



Die im niedermolekularen Bereich bekannte Umsetzung von Toluol mit ungesättigten Alkansulfonsäuren zu den entsprechenden sulfoalkylierten Produkten^{2,3)} führte mit den polymeren Ausgangsmatrizen nicht zum Erfolg. Die Reaktion mit Hydroxy- bzw. Chloralkansulfonsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatorsystemen ergab ebenfalls keine zufriedenstellende Ergebnisse.

Reaktionen der Polymere mit 2-Chlorethansulfonsäure ohne Solvens führten erst ab 220°C/3 h zu geringen Umsätzen, vor allem aber zu starken Abbauerscheinungen in den eingesetzten Harzen. Der Einsatz von Alkylestern der Sulfonsäuren anstelle von Olefinen, Alkoholen oder Alkylhalogeniden führte schließlich zur Alkylierung der Polystyrolmatrizen und zwar bei Verwendung cyclischer, aliphatischer Sulfonsäureester in einer einstufigen Synthese, da speziell bei kleineren Ringgrößen ($n \leq 2$) die Reaktivität dieser Sultone gegenüber den offenkettigen primären Sulfonsäureestern erhöht ist.



置換アルキルスルホン酸を用いたスルホアルキル化は低分子で起こる

Zur definierten Friedel-Crafts Alkylierung wurde bisher nur das 1,4-Butansulton ($n = 2$) verwendet⁴⁾. Bei dem Versuch mit dem reaktiveren 1,3-Propansulton ($n = 1$) eine Sulfoalkylierung der vorgegebenen Styrol-DVB-Harze in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Lewis-Säuren oder Protonensäuren durchzuführen, konnten keine befriedigenden Umsätze erzielt werden. Auch in wasserfreier Flußsäure verlief die Umsetzung recht langsam und führte erst bei 120°C und längeren Reaktionszeiten (24 h) zu merklichen Umsätzen.

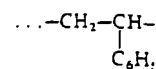
Befriedigende Umsätze bei relativ kurzen Reaktionszeiten ließen sich schließlich in Zinntetrafluorid/Flußsäure erzielen. Bei 120°C (24 h) konnten in die zu 18% mit DVB vernetzte Matrix Austauschkapazitäten bis zu 1,9 meq./g eingeführt werden. Auf Grund der Protonenkatalyse ist bei der Umsetzung der Styrol-DVB-Harze mit 1,3-Propansulton eine Isomerisierung der eingesetzten Alkylverbindung möglich⁵⁾; daher ist die Bildung α -substituierter Benzylsulfonsäure-Derivate nicht auszuschließen.

Synthese von halogenoalkylierten Polystyrolharzen

Da die direkte Umsetzung der Polystyrolmatrix mit bifunktionellen Alkansulfonsäuren keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, und die Verwendung von Sultonen ebenfalls einige Probleme aufwirft, wobei vor allem deren cancerogene Wirkung erwähnt werden muß, wurde nach alternativen, generellen Synthesemethoden sulfoalkylierter Harze gesucht. Dabei wurde der Schwerpunkt auf die Synthese halogeno-

Modifizierte

alkylierter I
logens in d



Friedel Crafts

Die direkte
matischen R
Umsetzung v
alkylchloride

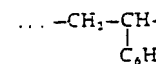
Das Styro
Raumt
atome.

Die Anwe
aktivität⁷⁾ u
einfach und

Dieselben
lierungsmittel
als die entsp
Bromalkylbe

Einheitlich
Brom- oder l
Etherat als k

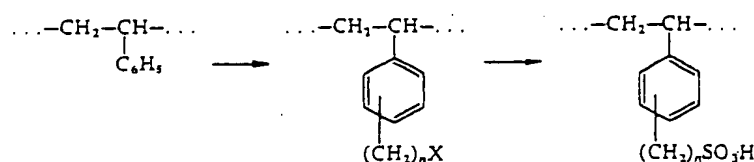
McManus
ohne Erfolg
des makropo
lithium/Tetra
grad ca. 20%
butyl-Deriva
setzt.



Bei diesem
mers offenba
stehenbleibt.

Hohe Au
erzielt wer
 ω -Chloralk:

alkylierter Polystyrolharze gelegt, welche durch anschließende Substitution¹⁾ des Halogens in die entsprechenden polymeren Sulfonsäuren überführt werden können.



Friedel Crafts-Alkylierung und -Acylierung von Polystyrolharzen

Die direkte Einführung einer Halogenalkylgruppe mit zwei oder mehr C-Atomen in den aromatischen Ring kann mit Dihalogenalkanen gelingen. In der Patenlliteratur⁶⁾ ist die selektive Umsetzung von Benzol mit 1,2-Dihalogenverbindungen in Gegenwart von AlCl_3 zu 2-Phenylalkylchloriden beschrieben, wobei der Aromat als Lösungsmittel dient.

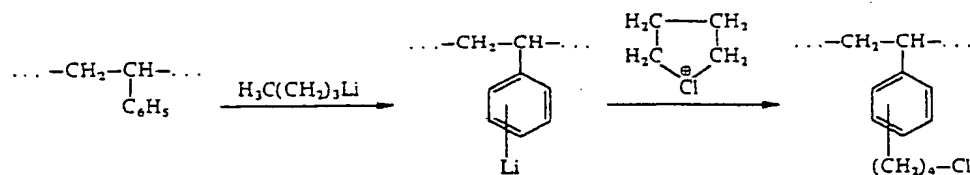
Das Styrol-DVB-Harz reagierte jedoch nicht mit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur, und bei Temperaturen oberhalb 35°C erfolgte Substitution beider Chloratome.

Die Anwesenheit des zweiten Halogenatoms im Alkylhalogenid erniedrigt die Alkylierungsaktivität⁷⁾ unter die Reaktivität des halogenalkylierten Produktes, was zu einem Gemisch aus einfach und doppelt substituiertem Produkt führt.

Dieselben Ergebnisse wurden mit 1-Brom-2-chlorethan bzw. 1-Brom-3-chlorpropan als Alkylierungsmittel erzielt, obwohl Bromide in Friedel-Crafts-Reaktionen eine geringere Reaktivität als die entsprechenden Chlorverbindungen aufweisen und diese Tatsache zur Darstellung von Bromalkylbenzolen genutzt wird⁸⁾.

Einheitlichere Alkylierungsprodukte wurden von Olah und Kuhn⁹⁾ erhalten, wenn Chlor-, Brom- oder Iodalkylfluoride mit Benzol bei -20 bis $+20^\circ\text{C}$ in Anwesenheit von Bortrifluorid-Etherat als Katalysator umgesetzt werden (Produktausbeute 57–94%).

McManus¹⁰⁾ führte diese Reaktionen zur Darstellung halogenalkylierter Polystyrol-Harze ohne Erfolg durch und versuchte daher den Weg über die Lithiumverbindung durch Umsetzung des makroporösen Styrol/DVB-Copolymers (2 Gew.-% DVB; Amberlite XE-305) mit Butyllithium/Tetramethylethylendiamin¹¹⁾ in Cyclohexan (1,5–2,0 meq. Li/g; Funktionalisierungsgrad ca. 20%). Diese wurde mit cyclischen Tetramethylenchloronium-Ionen zu den 4-Chlorbutyl-Derivaten des Polystyrolharzes (1,5 meq. Cl/g; Funktionalisierungsgrad ca. 20%) umgesetzt.



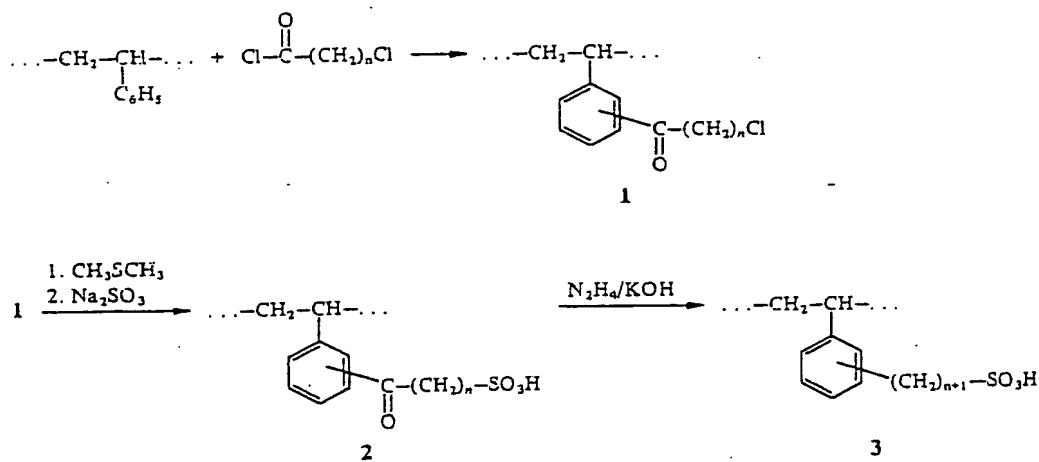
Bei diesem Syntheseweg liegt die Begrenzung zu hohen Funktionalisierungsgraden des Polymers offenbar bei der Lithüierung, die bei ca. 20% Substitution der vorhandenen Aromaten stehenbleibt.

Hohe Ausbeuten an ω -Chloralkylcarbonyl-Derivaten 1a und 1b konnten jedoch erzielt werden, wenn anstelle der Dihalogenoalkane die wesentlich reaktiveren ω -Chloralkancarbonylchloride verwendet wurden. Die Friedel-Crafts-Alkylierungs-

reaktion mit vernetztem Polystyrol wurde in 1,2-Dichlorethan als geeignetem Lösungs- und Quellungsmittel mit Chloracetylchlorid und Chlorpropionylchlorid durchgeführt, wobei in den Zwischenprodukten 3,7 bzw. 3,9 meq. Cl/g gefunden wurden. Durch Substitution der endständigen Chloratome mit Dimethylsulfid/Natriumsulfit erhält man die entsprechenden Sulfonsäuren 2a und 2b mit einer Austauschkapazität von 2,55 meq. H⁺/g bzw. 2,80 meq. H⁺/g. Damit liegt der Funktionalisierungsgrad bei ca. 58 und 68%.

Die gleiche Reaktion mit Chlorpropionylchlorid an einem Harz höherer Vernetzung (18 Gew.-% DVB) ausgeführt, erbrachte eine Kapazität von 1,96 meq. H⁺/g und eine Senkung der Funktionalisierung auf ca. 47%. Dieser Ergebnis verdeutlicht den starken Einfluß des Vernetzungsgrades bei polymeranalogen Umsetzungen.

Durch Reduktion nach Wolff-Kishner wurden die Ketogruppen in Methylengruppen überführt, so daß sulfoethylierte und sulfopropylierte Polystyrol-Harze 3a bzw. 3b vorliegen.

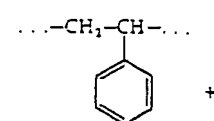


1a, 2a, 3a: n = 1
1b, 2b, 3b: n = 2

	Austauschkapazität in meq. H ⁺ /g
2a	2,55
2b	2,80
3a	1,80
3b	2,10

Unter den bei der Reduktion notwendigen strengen Reaktionsbedingungen zur Zersetzung der Hydrazone (190°C und Kaliumhydroxid in Triethylenglykol) beginnt bereits eine Abspaltung der Sulfonsäuregruppen, die sich durch eine Verringerung der Austauschkapazität um 25–30% der ursprünglichen Werte manifestiert.

Als interessante Alternative zum geschilderten Syntheseweg erscheint die Friedel-Crafts-Acylierung der Harze mit Chlorsulfonylcarbonsäurechloriden¹²⁾.

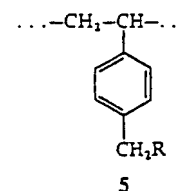


Die Reaktion mit den Styrol-friedigende Ausmilde alkalische

Versuche, durch die Wolff-Kishner bei Temperaturen.

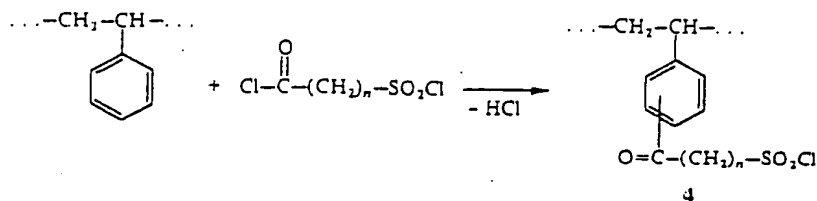
Umsetzung an

Eine generelle in einer polyme Derivats 5a mit in das 2-Carbox ethyl-Derivat 5c 3b umgewandelt:



Im wäßr. Matrix mit Kali lung des Polyme fer-Katalysator (gemäß N-Analy Dimethylsulfoxi styrols in einer F ergibt gegenüber der IR-Spektren reaktion der Cl Lösungsmittels, tauschers führt¹⁾

In einer baser Amids als Primä

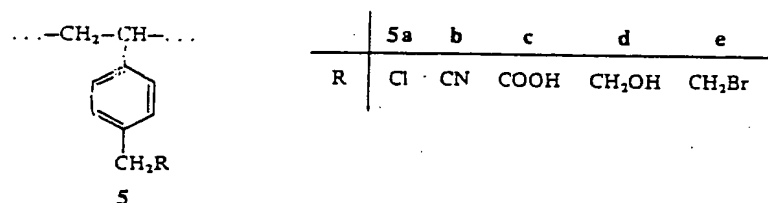


Die Reaktion des Chlorsulfonylacetylchlorids ($n = 1$) wurde bei Raumtemperatur mit den Styrol-DVB-Harzen durchgeführt. Bei Reaktionszeiten von 48 h konnten befriedigende Ausbeuten an Chlorsulfonylacetyl-Derivaten (4) erzielt werden, die durch milde alkalische Verseifung in die entsprechenden Sulfosäuren übergeführt wurden.

Versuche, durch Verwendung von β -Chlorethansulfonylchlorid als Sufoalkylierungsreagenz die Wolff-Kishner-Reduktion zu umgehen, scheiterten an der geringen Reaktivität des Chlors bei Temperaturen unterhalb 50 °C; bei höheren Temperaturen tritt verstärkt Sulfonbildung ein.

Umsetzungen an einer chlormethylierten Matrix

Eine generelle Möglichkeit zur Verlängerung der Kohlenstoffkette um ein C-Atom in einer polymer-analogen Reaktion besteht in der Umsetzung des Chlormethyl-Derivats 5a mit Kaliumcyanid zum Cyanomethyl-Derivat 5b¹³⁾, das durch Verseifung in das 2-Carboxyethyl-Derivat 5c und durch weitere Reaktionen über das 2-Hydroxyethyl-Derivat 5d und das 2-Chlorethyl-Derivat 5e in das Ethansulfonsäure-Derivat 3b umgewandelt wird. Letzteres besitzt eine Austauschkapazität von 1,0 meq. H⁺/g.



Im wäßrigen Medium erfolgt keine Umsetzung der hydrophoben chlormethylierten Matrix mit Kaliumcyanid. Im Zweiphasen-System aus 1,2-Dichlorethan (zur Quellung des Polymeren) und Wasser (zur Auflösung des Salzes) mit einem Phasentransfer-Katalysator (Tricaprylmethylammoniumchlorid) konnte eine 14proz. Umsetzung (gemäß N-Analyse) erreicht werden. In dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, kann die Cyanomethylierung des Polystyrols in einer Phase zu hohen Umsätzen geführt werden¹³⁾. DMF als Lösungsmittel ergibt gegenüber DMSO Produkte mit geringerem Aldehyd-Gehalt, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt. Dabei muß jedoch auf eine ab ca. 120 °C einsetzende Nebenreaktion der Chlormethylgruppe mit Dimethylamin, dem Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels, geachtet werden, die zur unerwünschten Bildung eines Anionenaustauschers führt¹⁴⁾. Die Bedeutung der Reaktionszeit ergibt sich aus Tab. 1.

In einer basenkatalysierten Hydrolysereaktion wird das Nitril über die Stufe des Amids als Primärprodukt in die Carbonsäure überführt; die Reaktion wird nach ca.

Tab. 1. Zeitabhängigkeit der Cyanidsubstitution an chlormethyliertem Polystyrol-Harz in DMF bei 80 °C

	Reaktionsdauer	
	21 h	120 h
N-Gehalt	4,54%	8,03%
	3,2 meq. N/g	5,7 meq. N/g
Cl/N-Subst.-Grad	46%	82%

80 h beendet, wenn über die Reaktionslösung kein Ammoniak mehr nachweisbar ist und die scharfe Bande der Nitrilgruppe im IR-Spektrum bei 2240 cm^{-1} verschwunden ist. Nach der Reduktion der Carbonsäure zum Alkohol mit Lithiumaluminiumhydrid und Halogenierung mit Phosphortribromid (des Produkt enthält 7,81% Br; 1,0 meq. Br/g) wird die Sulfonsäuregruppe mit Thioharnstoff/NaOH, H_2O_2 eingeführt. Die erreichte Austauschkapazität der erhaltenen polymergebundenen Ethylsulfonsäure beträgt 1,0 meq. H^+ /g bei einem Funktionalisierungsgrad von 20%.

Thermische Stabilität der sulfoalkylierten Polystyrolharze

Das primäre Ziel war die Herstellung von stark aciden Ionenaustauschern, welche im Vergleich zu herkömmlichen sulfonsauren Polystyrolharzen eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen sollten.

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurden die Harze in Form ihrer wäßrigen Suspension in Autoklaven mit verschiedenen Glaseinsätzen bei 200 °C erhitzt. Anschließend wurde säurefrei gewaschen, und über Ionenaustausch mit wäßrigen Natriumsulfatlösungen und Titration der erhaltenen Eluate wurden die Restkapazitäten berechnet. Eine Abbautemperatur von 200 °C erwies sich als günstig, da bei niedrigeren Temperaturen die Abbauerscheinungen in einem hier angestrebten kurzen Meßzeitraum zu wenig ausgeprägt sind, während bei höheren Temperaturen die thermische Zersetzung der Polystyrolgrundmatrix einsetzt. Bereits in vorausgehenden Untersuchungen¹⁾ wurde gefunden, daß bei einer zweitägigen Belastung kommerzielle Harze mehr als 75% ihrer Sulfonsäuregruppen verlieren, während bei sulfomethylierten Harzen je nach Herstellungsart 30–45% der funktionellen Gruppen abgespalten wurden. Das hier synthetisierte sulfoethylierte Harz zeigte eine weiter verbesserte Stabilität, wobei der Abbau im gleichen Zeitraum lediglich 20% betrug. Unterschiedliche Stabilitätsdaten wurden für die sulfopropylierten Harze erhalten, wobei ein Einfluß des Syntheseweges besteht, so daß anscheinend die Stabilität durch in geringem Umfang am Polymer ablaufende Nebenreaktionen negativ beeinflusst wird. Die geringste Stabilität zeigte dabei das aus der Umsetzung mit Propansulton erhaltene Harz, bei dem nach zwei Tagen 60% der Säurekapazität verlorengeht.

Insgesamt ergab sich jedoch der Befund, daß sämtliche synthetisierten sulfoalkylierten Harze eine größere thermische Stabilität besitzen als herkömmliche Harze. Die Unterschiede im Abbauverhalten innerhalb der Gruppe der sulfoalkylierten Harze können zu einem wesentlichen Teil auf die Größe der jeweiligen Alkan-Abstands-

Modifiziert

Gruppe
ner Neb

Experim

Die An

Poly[1-(2

A) Syn

Umsetz
18 Gew.-%
bad auf 2
ser auf, t
extrahiert
80 °C/0,5
Umsetz
Sty. DVB
4 g über 1
bei 80 °C
trennt da:
3 h mit 10
mg.

B) Synthe

a) Ums
DVB: 7 g
schluß in
portionsw
auf 35 °C
das Polym
THF und
net das ro
sierungsgr
IR-Spek
b) Ums
mit DVB:
nach einer
DVB-Harz
tauschkap
IR-Spek
Umsetz
duktes au:
keitsausc:
suspendier
Man läßt
Fritte von
THF und
Zur Ver
Lösung su
das Polym
80 °C/0,5

Tab. 1. Zeitabhängigkeit der Cyanidsubstitution an chlormethyliertem Polystyrol-Harz in DMF bei 80°C

	Reaktionsdauer	
	21 h	120 h
N-Gehalt	4,54%	8,03%
	3,2 meq. N/g	5,7 meq. N/g
Cl/N-Subst.-Grad	46%	82%

80 h beendet, wenn über die Reaktionslösung kein Ammoniak mehr nachweisbar ist und die scharfe Bande der Nitrilgruppe im IR-Spektrum bei 2240 cm^{-1} verschwunden ist. Nach der Reduktion der Carbonsäure zum Alkohol mit Lithiumaluminiumhydrid und Halogenierung mit Phosphortribromid (des Produkt enthält 7,81% Br; 1,0 meq. Br/g) wird die Sulfonsäuregruppe mit Thioharnstoff/NaOH, H_2O_2 eingeführt. Die erreichte Austauschkapazität der erhaltenen polymergebundenen Ethylsulfonsäure beträgt 1,0 meq. H^+ /g bei einem Funktionalisierungsgrad von 20%.

Thermische Stabilität der sulfoalkylierten Polystyrolharze

Das primäre Ziel war die Herstellung von stark aciden Ionenaustauschern, welche im Vergleich zu herkömmlichen sulfonsauren Polystyrolharzen eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen sollten.

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurden die Harze in Form ihrer wäßrigen Suspension in Autoklaven mit verschiedenen Glaseinsätzen bei 200°C erhitzt. Anschließend wurde säurefrei gewaschen, und über Ionenaustausch mit wäßrigen Natriumsulfatlösungen und Titration der erhaltenen Eluate wurden die Restkapazitäten berechnet. Eine Abbautemperatur von 200°C erwies sich als günstig, da bei niedrigeren Temperaturen die Abbauerscheinungen in einem hier angestrebten kurzen Meßzeitraum zu wenig ausgeprägt sind, während bei höheren Temperaturen die thermische Zersetzung der Polystyrolgrundmatrix einsetzt. Bereits in vorausgehenden Untersuchungen¹⁾ wurde gefunden, daß bei einer zweitägigen Belastung kommerzielle Harze mehr als 75% ihrer Sulfonsäuregruppen verlieren, während bei sulfomethylierten Harzen je nach Herstellungsart 30–45% der funktionellen Gruppen abgespalten wurden. Das hier synthetisierte sulfoethylierte Harz zeigte eine weiter verbesserte Stabilität, wobei der Abbau im gleichen Zeitraum lediglich 20% betrug. Unterschiedliche Stabilitätsdaten wurden für die sulfopropylierten Harze erhalten, wobei ein Einfluß des Syntheseweges besteht, so daß anscheinend die Stabilität durch in geringem Umfang am Polymer ablaufende Nebenreaktionen negativ beeinflusst wird. Die geringste Stabilität zeigte dabei das aus der Umsetzung mit Propansulton erhaltene Harz, bei dem nach zwei Tagen 60% der Säurekapazität verlorengeht.

Insgesamt ergab sich jedoch der Befund, daß sämtliche synthetisierten sulfoalkylierten Harze eine größere thermische Stabilität besitzen als herkömmliche Harze. Die Unterschiede im Abbauverhalten innerhalb der Gruppe der sulfoalkylierten Harze können zu einem wesentlichen Teil auf die Größe der jeweiligen Alkan-Abstands-

Modifiziert

Gruppe
ner Neb

Experiment

Die An

Poly[1-(2

A) Syn

Umsetz

18 Gew.-%

bad auf 2

ser auf, t

extrahiert

80°C/0,5

1) Setz

Sty. D

4 g über 1

bei 80°C

trennt da:

3 h mit W

mg.

B) Synthe

a) Ums

DVB: 7 g

schluß in

portionsw

auf 35°C

das Polym

THF und

net das ro

sierungsgr

IR-Spek

b) ms

mit DVB:

nach einer

DVB-Harz

tauschkap

IR-Spek

Umsetz

duktes au

keitsaussc

suspendier

Man läßt

Fritte von

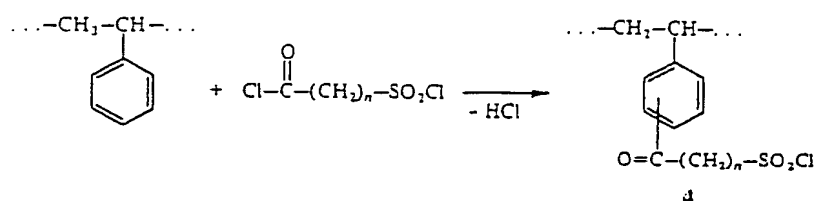
THF und

Zur Ver

Lösung su

das Polym

80°C/0,5

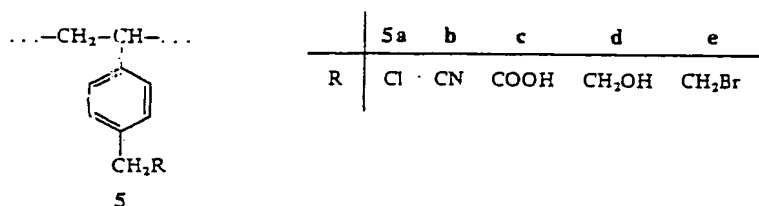


Die Reaktion des Chlorsulfonylacetylchlorids ($n = 1$) wurde bei Raumtemperatur mit den Styrol-DVB-Harzen durchgeführt. Bei Reaktionszeiten von 48 h konnten befriedigende Ausbeuten an Chlorsulfonylacetyl-Derivaten (4) erzielt werden, die durch milde alkalische Verseifung in die entsprechenden Sulfosäuren übergeführt wurden.

Versuche, durch Verwendung von β -Chlorethansulfonylchlorid als Sufoalkylierungsmittel die Wolff-Kishner-Reduktion zu umgehen, scheiterten an der geringen Reaktivität des Chlors bei Temperaturen unterhalb 50 °C; bei höheren Temperaturen tritt verstärkt Sulfonbildung ein.

Umsetzungen an einer chlormethylierten Matrix

Eine generelle Möglichkeit zur Verlängerung der Kohlenstoffkette um ein C-Atom in einer polymer-analogen Reaktion besteht in der Umsetzung des Chlormethyl-Derivats 5a mit Kaliumcyanid zum Cyanomethyl-Derivat 5b¹³⁾, das durch Verseifung in das 2-Carboxyethyl-Derivat 5c und durch weitere Reaktionen über das 2-Hydroxyethyl-Derivat 5d und das 2-Chlorethyl-Derivat 5e in das Ethansulfonsäure-Derivat 3b umgewandelt wird. Letzteres besitzt eine Austauschkapazität von 1,0 meq. H⁺/g.



Im wäßrigen Medium erfolgt keine Umsetzung der hydrophoben chlormethylierten Matrix mit Kaliumcyanid. Im Zweiphasen-System aus 1,2-Dichlorethan (zur Quellung des Polymeren) und Wasser (zur Auflösung des Salzes) mit einem Phasentransfer-Katalysator (Tricaprylmethylammoniumchlorid) konnte eine 14proz. Umsetzung (gemäß N-Analyse) erreicht werden. In dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, kann die Cyanomethylierung des Polystyrols in einer Phase zu hohen Umsätzen geführt werden¹³⁾. DMF als Lösungsmittel ergibt gegenüber DMSO Produkte mit geringerem Aldehyd-Gehalt, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt. Dabei muß jedoch auf eine ab ca. 120 °C einsetzende Nebenreaktion der Chlormethylgruppe mit Dimethylamin, dem Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels, geachtet werden, die zur unerwünschten Bildung eines Anionenaustauschers führt¹⁴⁾. Die Bedeutung der Reaktionszeit ergibt sich aus Tab. 1.

In einer basenkatalysierten Hydrolysereaktion wird das Nitril über die Stufe des Amids als Primärprodukt in die Carbonsäure überführt; die Reaktion wird nach ca.

Gruppe zurückgeführt werden, der Einfluß des Syntheseweges und damit verbundener Nebenreaktionen am Polymer tritt jedoch deutlich hervor.

Experimenteller Teil

Die Analytik der Grundharze wurde bereits in der 1. Mitteilung beschrieben¹⁾.

Poly[1-(2-sulfoethylphenyl)ethylen] vernetzt mit Divinylbenzol (DVB)

A) Syntheseveruche mit bifunktionellen Alkansulfonsäuren

Umsetzung mit β -Chlorethansulfonsäure: 500 mg Styrol-DVB-Harz (DVB-Gehalt: 18 Gew.-%) werden in 3 g 2-Chlorethansulfonsäure suspendiert und die Suspension 3 h im Ölbad auf 220 °C erhitzt. Man läßt abkühlen, nimmt das schwarzbraune Produkt in heißem Wasser auf, trennt das Polymer über eine Fritte ab, wäscht das Harz intensiv mit heißem Wasser, extrahiert 3 h mit Wasser, dann 3 h mit THF und trocknet das dunkelbraune Produkt bei 80 °C/0,5 mbar. Ausb.: 530 mg.

Umsetzung mit Natriumvinylsulfonat: In einem 100 ml V₄A-Autoklaven werden 500 mg Styrol-DVB-Harz (DVB-Gehalt: 18 Gew.-%) in 20 ml wasserfreier Flußsäure suspendiert, mit 4 g über P₂O₅ bei 50 °C getrocknetem Natriumvinylsulfonat und 1 ml SnCl₄ versetzt und 15 h bei 80 °C gerührt. Man läßt abkühlen, nimmt das Produkt vorsichtig in kaltem Wasser auf, trennt das Polymer über eine Fritte ab, wäscht intensiv mit dest. Wasser und THF, extrahiert 3 h mit Wasser, dann 3 h mit THF und trocknet das Produkt bei 80 °C/0,5 mbar. Ausb.: 570 mg.

B) Synthese über eine Friedel-Crafts-Acylierung

a) Umsetzung mit Chloracetylchlorid zum Poly[1-(chloracetylphenyl)ethylen] vernetzt mit DVB: 7 g des Styrol-DVB-Harzes (DVB-Gehalt: 3 Gew.-%) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Lösung von 15 g Chloracetylchlorid in 70 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und portionsweise mit insgesamt 9 g fein-gepulvertem wasserfreiem AlCl₃ versetzt. Man erwärmt auf 35 °C und rührt den Ansatz 40 h bei dieser Temperatur. Danach läßt man abkühlen, trennt das Polymer über eine Fritte von der überstehenden Lösung ab, wäscht intensiv mit Nitrobenzol, THF und 1 N HCl, wäscht das Harz mit dest. Wasser neutral, extrahiert 5 h mit THF und trocknet das rotbraune Produkt bei 80 °C/0,5 mbar. Ausb.: 9,7 g. Chlorgehalt: 13,1%; Funktionalisierungsgrad: 54%.

IR-Spektrum (KBr): s. Abb. 1.

b) Umsetzung mit Dimethylsulfid/Na₂SO₃ zum Poly[1-(sulfoacetylphenyl)ethylen] vernetzt mit DVB: 5 g eines zu 54% chloracetylierten Polystyrolharzes (DVB-Gehalt: 3 Gew.-%) werden nach einem in der 1. Mitteilung angegebenen Verfahren zur Synthese sulfomethylierter Styrol-DVB-Harze¹⁾ aus chlormethylierten Vorstufen umgesetzt. Ausb.: 5,7 g (78% Umsatz). Austauschkapazität: 2,55 meq./g; Funktionalisierungsgrad: 39%.

IR-Spektrum (KBr): s. Abb. 2.

Umsetzung mit Chlorsulfonylacetylchlorid (Alternatives Verfahren zur Herstellung des Produktes aus Stufe b): 3 g Styrol-DVB-Harz (DVB-Gehalt: 18 Gew.-%) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Lösung von 15 g Chlorsulfonylacetylchlorid in 60 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und portionsweise mit insgesamt 4 g fein gepulvertem wasserfreiem AlCl₃ versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 40 h bei Raumtemp. rühren, trennt das Polymer über eine Fritte von der überstehenden Lösung ab und wäscht das Harz intensiv mit 1,2-Dichlorethan, THF und THF/3 N HCl-Gemischen.

Zur Verseifung der Sulfohalogenide wird das Harz in 50 ml einer 8proz. wäßrigen NaOH-Lösung suspendiert und 20 h bei 40 °C gerührt. Man nimmt das Produkt in Wasser auf, trennt das Polymer ab, wäscht es erst mit 1 N HCl, dann mit dest. Wasser und trocknet das Produkt bei 80 °C/0,5 mbar. Ausb.: 3,8 g. Austauschkapazität: 1,6 meq./g; Funktionalisierungsgrad: 22%.

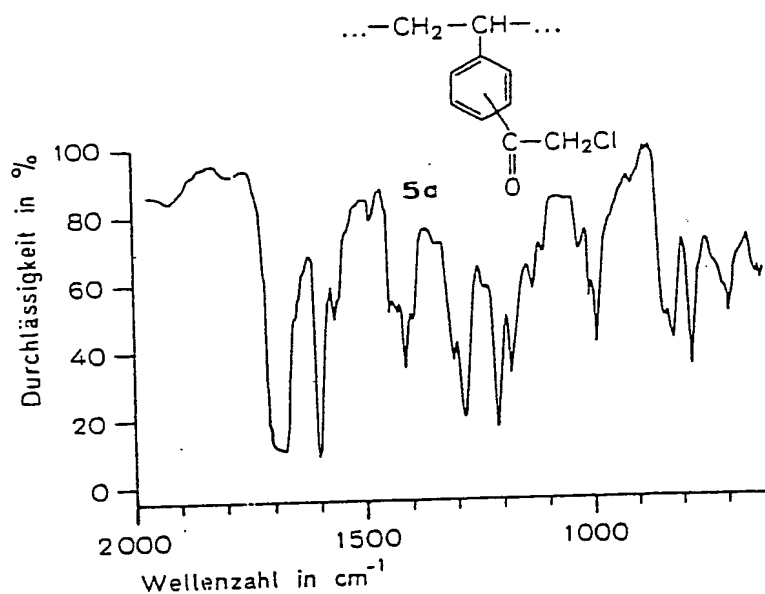


Abb. 1. IR-Spektrum (in KBr) von Chloracetyl-Derivat 5a

Abb. 3. IR-Spektrum (in KBr) des Na-Salzes von 3a

C) Synthese aus chlo. Verseifung und H

a) Poly[1-(cyanomtrix (8 Gew.-% DVB- bzw. einem Lösungsrpylmethylammonium Suspensionen werden Wasser und THF a: 60 °C/0,5 mbar werd

N-Gehalt in %

Funktionalisierungsgrad Cl/CN-Substitutions

IR-Spektrum: s. A

b) Verseifung, Ha Harzes (3 Gew.-% D triumhydroxidlösung Waschen mit Wasser Verschwinden der -HCl in die freie Sä: gruppe zum Alkoho gen, danach wird 2 t sung werden, in wen ter Rückfluß bei Fei THF/Wasser-Gemis und anschließend i Spektrum ist lediglic OH-Gruppe gegen e

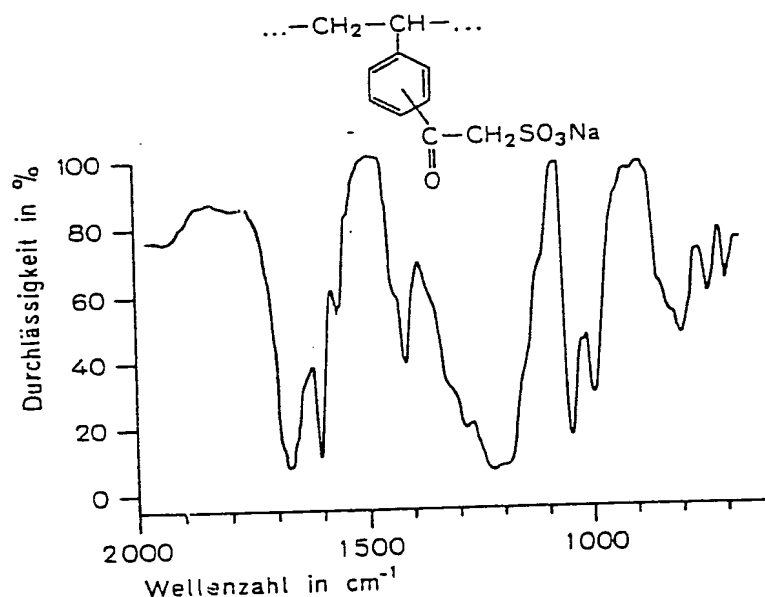


Abb. 2. IR-Spektrum (in KBr) des Na-Salzes von 2a

c) Reduktion der Carbonylgruppe mit Hydrazin: 3 g des Produkts aus Stufe b werden mit 4proz. wäßriger Na_2SO_4 -Lösung in die Salzform übergeführt, mit Wasser salzfrei gewaschen, in 20 ml 96proz. Hydrazinhydrat suspendiert und 20 h auf 80 °C erhitzt. Man läßt abkühlen, nimmt das Produkt in Wasser auf, trennt das Polymer über eine Fritte ab, wäscht das Harz mit Wasser und THF und zieht das Polymer trocken. Das so hergestellte Hydrazon wird mit 25 ml 2,2'-Ethyldioxydiethanol (Triethylenglycol) suspendiert, mit 2,5 g KOH versetzt und der Reaktionskolben 30 min in ein auf 200 °C erwärmtes Siliconölbad getaucht. Danach läßt man abkühlen, gießt die überstehende Lösung ab, nimmt den zähflüssigen Bodensatz in Wasser auf, trennt das Polymer ab, wäscht mit Wasser und zieht das Harz trocken. Der Zersetzungsprozeß wird zweimal wiederholt, das Harz 3 h mit Wasser extrahiert, dann mit 1 N HCl und dest. Wasser gewaschen und das Produkt bei 80 °C/0,5 mbar getrocknet. Ausb.: 2,7 g. Austauschkapazität: 1,8 meq./g; Funktionalisierungsgrad: 23%.

IR-Spektrum (KBr): Abb. 3.

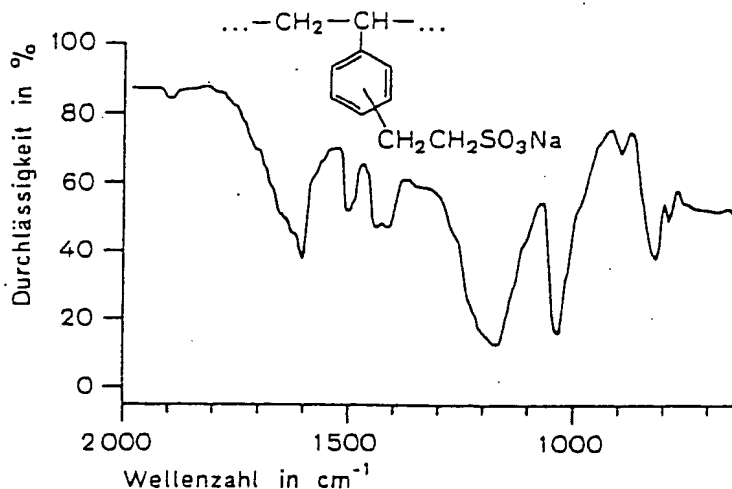


Abb. 3. IR-Spektrum (in KBr) des Na-Salzes von 3a

C) Synthese aus chlormethyliertem Polystyrol (Kettenverlängerung durch Nitrilbildung, Verseifung und Halogen/Sulfo-Substitution)

a) *Poly[1-(cyanomethylphenyl)ethylen] vernetzt mit DVB*: Jeweils 6 g chlormethylierte Matrix (8 Gew.-% DVB-Gehalt) werden in 60 ml Dimethylsulfoxid bzw. 60 ml Dimethylformamid, bzw. einem Lösungsmittelsystem aus 30 ml 1,2-Dichlorethan (Aliquat 336 der Fa. Fluka, Tricaprylmethylammoniumchlorid) suspendiert und mit jeweils 10 g Kaliumcyanid versetzt. Die Suspensionen werden mit mechanischem Rühren 50 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit Wasser und THF aufgearbeitet. Nach Extraktion im Soxhlet mit THF und Trocknen bei 60 °C/0,5 mbar werden die erhaltenen Produkte verglichen.

	DMSO	Lösungsmittel DMF	PTC-System
N-Gehalt in %	5,65 (4,0 meq. N/g)	5,80 (4,1 meq. N/g)	0,88 (0,6 meq. N/g)
Funktionalisierungsgrad in %	51	53	8
Cl/CN-Substitutionsgrad in %	87	89	14

IR-Spektrum: s. Abb. 4 (Lösungsmittel in der Reaktion: Dimethylformamid).

b) *Verseifung, Halogenierung und Halogen/Sulfo-Substitution*: 5 g des cyanomethylierten Harzes (3 Gew.-% DVB-Gehalt) werden zur Verseifung der Nitrilgruppe mit 100 ml 25proz. Natriumhydroxidlösung bei 80 °C ca. 80 h behandelt, bis die NH₃-Entwicklung nachläßt. Nach Waschen mit Wasser und THF wird das erhaltene Carbonsäuresalz, dessen IR-Spektrum nach Verschwinden der —CN-Bande bei 2240 cm⁻¹ wenig charakteristische Banden zeigt, mit 5 N HCl in die freie Säure übergeführt, gereinigt und getrocknet. Zur Reduktion der Carbonsäuregruppe zum Alkohol werden in 100 ml trockenes THF 2 g Lithiumaluminiumhydrid eingetragen, danach wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu dieser Lösung werden, in wenig THF vorgequollen, 2 g Polymer gegeben und die Suspension für 20 h unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach vorsichtigem Zerstören des Hydrids mit THF/Wasser-Gemischen wird das Polymer mit verdünnter Salzsäure und Methanol gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Im wenig charakteristischen IR-Spektrum ist lediglich bei 3400 cm⁻¹ ein OH-Bande zuzuordnen. Zum Ersatz der alkoholischen OH-Gruppe gegen ein Bromatom wird Phosphortribromid verwendet, das frisch destilliert ein-

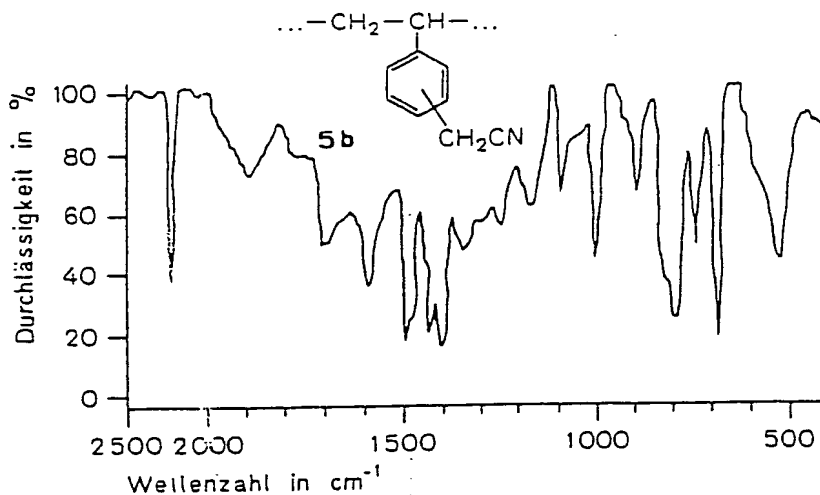


Abb. 4. IR-Spektrum
(in KBr) von Cyano-
methyl-Derivat 5b

gesetzt wird. Das Polymer wird in 25 ml trockenem THF vorgelegt und dazu 10 ml PBr_3 getropft; nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur läßt man für 6 h bei 60°C nachreagieren und arbeitet mit THF/Wasser auf und trocknet im Vakuumtrockenschrank 20 h bei $50^\circ\text{C}/0,5$ mbar.

Der Brom-Gehalt wird zu 7,81% Br (1,0 meq. Br/g) bestimmt, was einem Funktionalisierungsgrad von ca. 21% entspricht.

Das bromierte Polymer (0,5 g) wird in 50 ml Ethanol mit Thioharnstoff bei 80°C 20 h zum Thiuroniumsalz umgesetzt und nach Isolierung mit 50 ml 15proz. Natriumhydroxidlösung und 20 ml 30proz. Wasserstoffperoxidlösung erst bei 0°C , dann bei Raumtemperatur 20 h umgesetzt. Nach Reinigen des Produktes mit THF/Wasser wird es mit 5 N HCl in die freie Säure übergeführt. Austauschkapazität: 1,0 meq./g; Funktionalisierungsgrad: 20%.

IR-Spektrum (KBr): siehe Abb. 3.

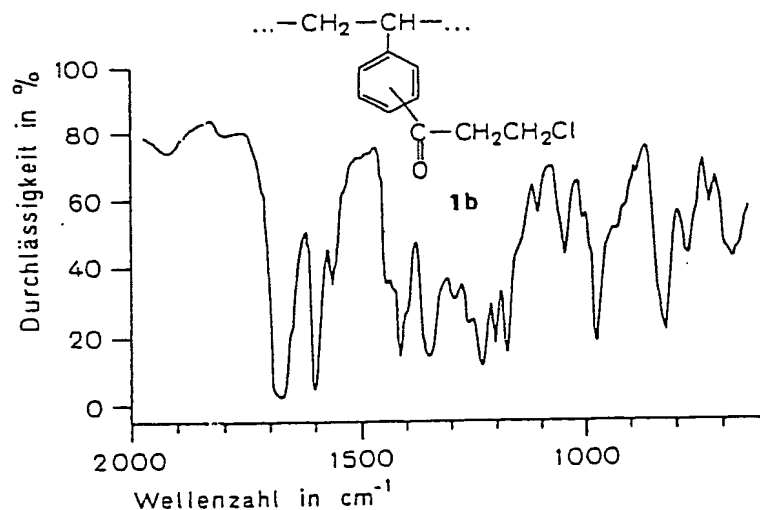


Abb. 5. IR-Spektrum
(in KBr) von 2-Chlor-
ethylcarbonyl-Derivat
1b

Modifiz

Poly[1-1

Synthes

a) Un

vernetzt

Chloracc

tionalisie

IR-Spe

b) Um:

netzt mit

rungsgrac

IR-Spel

Abb. 6. IR-Spektrum
(in KBr) des
von 2b

Abb. 7. IR-Spektrum
(in KBr) des N
von 3b

Poly[1-(3-sulfopropylphenyl)ethylen] vernetzt mit DVB

Synthese über eine Friedel-Crafts-Acylierung

a) *Umsetzung mit 3-Chlorpropionylchlorid zum Poly[1-(3-chloropropionylphenyl)ethylen] vernetzt mit DVB:* Die Durchführung entspricht der bereits beschriebenen Umsetzung mit Chloracetylchlorid. Einwaage: 7,0 g Styrol-DVB-Harz (3 Gew.-% DVB). Ausb.: 10,8 g. Funktionalisierungsgrad: 62%.

IR-Spektrum (KBr): Abb. 5.

b) *Umsetzung mit Dimethylsulfid/ Na_2SO_3 zum Poly[1-(3-sulfopropionylphenyl)ethylen] vernetzt mit DVB:* Einwaage: 5,0 g Produkt, Stufe a. Ausb.: 5,8 g (83% Umsatz). Funktionalisierungsgrad: 47%.

IR-Spektrum (KBr): s. Abb. 6.

-Spektrum
Cyano-
at 5b

1. H_2O_2 ge-
hreagieren
50°C/0,5

ationalisie-

: 20 h zum
ösung und
0 h umge-
reie Säure

-Spektrum
2-Chlor-
l-Derivat

Abb. 6. IR-Spektrum
(in KBr) des Na-Salzes
von 2b

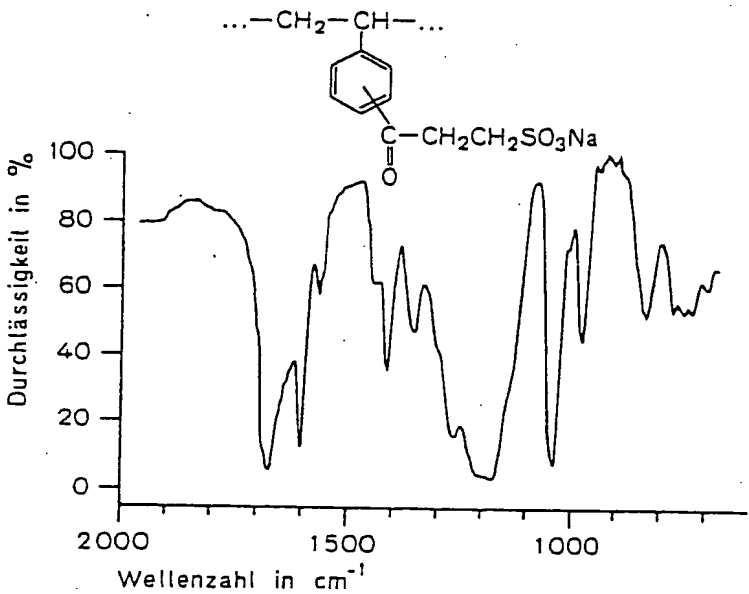
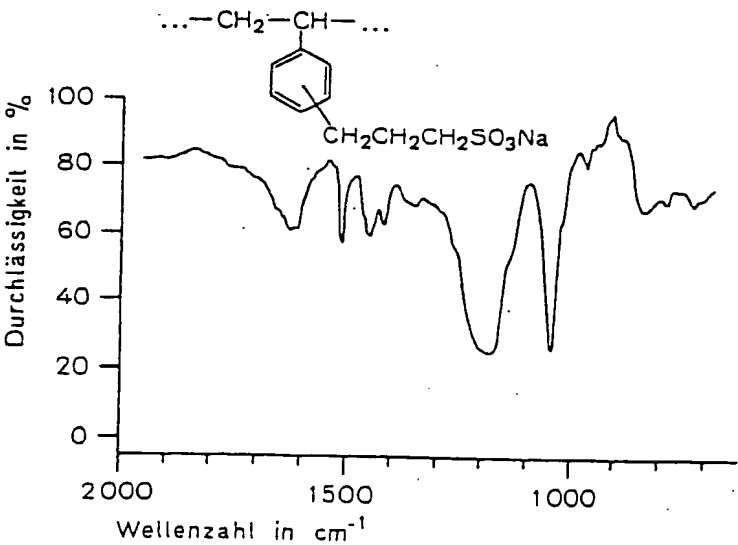


Abb. 7. IR-Spektrum
(in KBr) des Na-Salzes
von 3b



c) *Reduktion der Carbonylgruppe mit Hydrazin*: Einwaage: 4,0 g Produkt, Stufe b. Ausb.: 3,6 g. Schwefelgehalt: 7,3%; Austauschkapazität: 2,1 meq./g; Funktionalisierungsgrad: 31%. IR-Spektrum (KBr): s. Abb. 7.

Umsetzung mit 1,3-Propanthionon: In einem V₄A-Autoklaven werden 2,0 g Styrol-DVB-Harz (DVB-Gehalt: 18 Gew.-%) in 60 ml wasserfreier Flußsäure suspendiert, mit 6 g 1,3-Propanthionon und 1 ml SnCl₄ versetzt und unter gutem Rühren im Ölbad 24 h auf 120 °C erhitzt. Man läßt abkühlen, nimmt das Produkt vorsichtig in kaltem Wasser auf, trennt das schwarzbraune Polymer über eine Fritte ab, wäscht intensiv mit THF und heißem Wasser, extrahiert das Harz 5 h mit THF und zieht das olivfarbene Polymer trocken.

Zur Verseifung der Sulfofluoride wird das Harz in 50 ml einer 8proz. wäßrigen NaOH-Lösung suspendiert und 15 h bei 40 °C gerührt. Man nimmt das Produkt in Wasser auf, trennt das Polymer ab, wäscht es erst mit 1 N HCl, dann mit dest. Wasser und trocknet das braune Produkt bei 80 °C/0,5 mbar. Ausb.: 2,1 g. Schwefelgehalt: 6,2%; Austauschkapazität: 1,9 meq./g; Funktionalisierungsgrad: 27%.

IR-Spektrum (KBr) der Sulfofluoridform: s. Abb. 8.

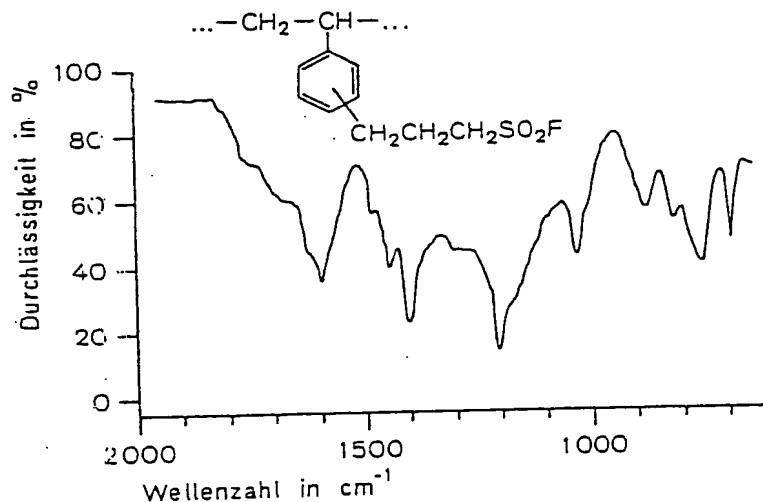


Abb. 8. IR-Spektrum (in KBr) des 3-Fluor-sulfonylpropyl-Derivats

- 1) F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, Makromol. Chem. 183, 93 (1982)
- 2) S. Archer, J. D. Malkemus, C. M. Suter, J. Am. Chem. Soc. 67, 43 (1945)
- 3) Brit. 568 725 (1945), Procter & Gamble, inv.: W. P. Williams; Chem. Abstr. 41, 4513 b (1947)
- 4) W. E. Truce, J. Am. Chem. Soc. 76, 5367 (1954)
- 5) C. D. Nenitzescu, Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 1272
- 6) U.S. 3 453 339 (1967), Chevron Research Co., inv.: D. L. Ransley; Chem. Abstr. 71, 70283 (1969); U.S. 3 787 512 (1974), Ethyl Corp., inv.: G. E. Nelson; Chem. Abstr. 80, 82361 (1974)
- 7) D. L. Ransley, J. Org. Chem. 31, 3595 (1966)
- 8) a) L. V. Bugrova, Zh. Org. Khim. 1, 714 (1965); b) I. Tsukervanik, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 10, 1075 (1940)
- 9) G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. Org. Chem. 29, 2317 (1964)
- 10) S. P. McManus, R. D. Olinger, J. Org. Chem. 45, 2717 (1980)
- 11) D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, Macromolecules 13, 187 (1980)
- 12) E. C. Dart, G. Holt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: 1974, 1403
- 13) J. T. Ayres, C. K. Mann, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 3, 505 (1965)
- 14) J. Petrariu, E. Barbinta, Rev. Roum. Chim. 23, 119 (1978); Chem. Abstr. 88, 153786 (1978)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY